

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-328523
 (43)Date of publication of application : 22.12.1997

(51)Int. Cl. C08F222/40
 C08F210/10
 C08J 5/18
 // C08F222/06

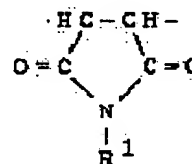
(21)Application number : 08-147129 (71)Applicant : TOSOH CORP
 (22)Date of filing : 10.06.1996 (72)Inventor : DOI TORU
 INOUE HIROSHI

(54) HEAT-RESISTANT FILM

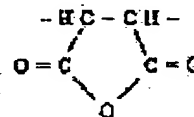
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film which is excellent in heat resistance, clarity, and adhesion to inorg. and org. compds. and has a low birefringence by forming it from a maleimide-olefin copolymer having a specified mol.wt. and comprising specific structural units.

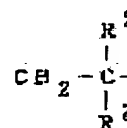
SOLUTION: This film is formed from a maleimide-olefin copolymer comprising 40-60mol%, pref. 45-55mol%, structural units represented by formula I (wherein R1 is H or CH3), 0-20mol%, pref. 0.01-10mol%, still pref. 0.1-3mol%, structural units represented by formula II, and 60-40mol%, pref. 55-45mol%, structural units represented by formula III (wherein R2 and R3 are each R1) and having a number-average mol.wt. of 1×10^3 - 5×10^6 , pref. 1×10^4 - 1×10^6 and is useful for an OHP sheet, an LCD backlight diffusion film, a capacitor film, a transparent conductive film, etc.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-328523

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 222/40	MNE		C 0 8 F 222/40	MNE
210/10	M J R		210/10	M J R
C 0 8 J 5/18	CES		C 0 8 J 5/18	CES
// C 0 8 F 222/06	MLX		C 0 8 F 222/06	MLX

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-147129	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日	平成8年(1996)6月10日	(72)発明者	土井 亨 三重県四日市市別名3丁目10-3
		(72)発明者	井上 洋 三重県四日市市山城町1781

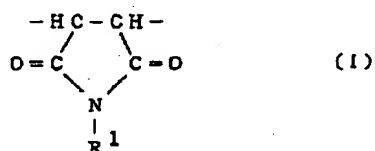
(54)【発明の名称】 耐熱性フィルム

(57)【要約】

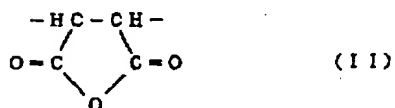
【課題】 透明性、耐熱性および無機・有機化合物に対する親和性に優れた耐熱性フィルムを提供する。

【解決手段】 成分(I)が40~60モル%、成分(II)が0~20モル%、成分(III)が60~40モル%であり、数平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下であるマレイミド・オレフィン共重合体からなる耐熱性フィルム。

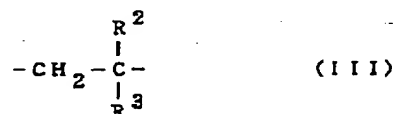
【化1】



【化2】



【化3】

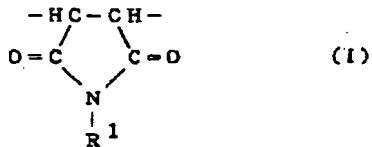


(ここで、 R^1 , R^2 , R^3 は水素またはメチル基を示す)

【特許請求の範囲】

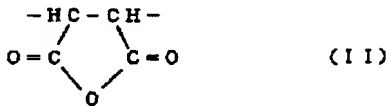
【請求項1】下記に示す構成成分(I)がポリマー全体の40～60モル%、構成成分(II)がポリマー全体の0～20モル%、構成成分(III)がポリマー全体の60～40モル%であり、数平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下であるマレイミド・オレフィン共重合体からなることを特徴とする耐熱性フィルム。

【化1】

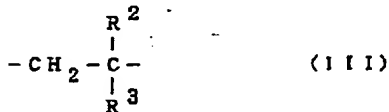


(ここで、 R^1 は水素またはメチル基を示す)

【化2】



【化3】



(ここで、 R^2 、 R^3 は水素またはメチル基を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マレイミド・オレフィン系共重合体からなる透明性、耐熱性および無機・有機化合物に対する親和性に優れた耐熱性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】透明フィルムは、OHP用フィルム、透明導電フィルムなど、種々の用途に用いられている。OHP用フィルムには主にポリエチレンテレフタレート(PET)が基材として用いられているが、トナーの密着性を上げるため表面処理したものが一般的に用いられている。プレゼンテーションの高度化にともない、フィルムを数枚重ね置いたり、カラー化して美観を高めたいなどの要望がある。PETフィルムでは、元来透明性が劣る上、表面処理によりさらに透明性を悪化させている。そのため、重ね置きすると画面が暗くなったり、カラーの鮮明度が悪いなどの問題があった。また、PPCコピーは、トナーとの定着に 150°C 付近の温度が必要と言われ、PETフィルムの耐熱不足でカールや波打ちにより像がぼける欠点がある。透明導電フィルムにおいても、PETフィルムにITOを付着させたフィルムが用いられているが、透明性が十分でないこと、ITOとの密着性が十分でないためプライマー処理が必要な場合が多いこと、複屈折が大きく、不均一であるため繊細な

画像では不鮮明になること、屈折率が大きいため光の反射率が高くなるなどの欠点がある。これらのことから、耐熱性、光学特性および有機・無機化合物との親和性に優れたフィルムに対する要求は非常に強いものがあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光学特性、耐熱性および無機・有機化合物に対する親和性に優れた耐熱性フィルムを提供することにある。

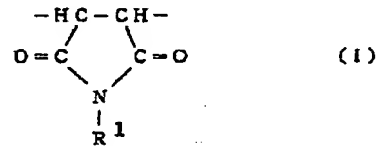
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題に鑑み鋭意検討した結果、マレイミド・オレフィン系共重合体からなる耐熱性フィルムが、上記目的を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、下記に示す構成成分(I)がポリマー全体の40～60モル%、構成成分(II)がポリマー全体の0～20モル%であり、構成成分(III)がポリマー全体の60～40モル%であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下であるマレイミド・オレフィン共重合体からなることを特徴とする耐熱性フィルムに関するものである。

【0006】

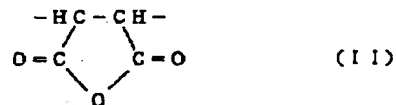
【化4】



【0007】(ここで、 R^1 は水素またはメチル基を示す)

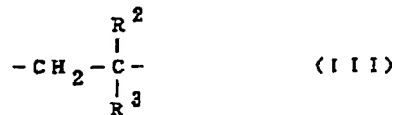
【0008】

【化5】



【0009】

【化6】



【0010】(ここで、 R^2 、 R^3 は水素またはメチル基を示す)

以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】上記の構成成分(I)ないし(III)からなるマレイミド・オレフィン共重合体は、例えば、マレイミド類とオレフィン類とのラジカル共重合反応により得ることができる。構成成分(I)を与える化合物と

しては、マレイミド、N-メチルマレイミドであり、機械特性および加工性の点からN-メチルマレイミドが好ましい。また、マレイミドとN-メチルマレイミドを組み合わせて用いることもできる。

【0012】構成成分(II)を与える化合物としては、無水マレイン酸が挙げられる。構成成分(III)を与える化合物は、エチレン、プロピレン、イソブテンであり、これらのうち耐熱性、機械特性および透明性の点から特にイソブテンが好ましい。また、これらの化合物を2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0013】構成成分(I)の含有量は、共重合体全体の40~60モル%であり、機械的強度および耐熱性の点から45~55モル%が好ましい。構成成分(I)が60モル%を越える場合には得られるフィルムは脆くなり、40モル%未満の場合には得られるフィルムの耐熱性が低下するため好ましくない。

【0014】構成成分(II)の含有量は、共重合体全体の0~20モル%であり、0.01~10モル%が好ましく、0.1~3モル%がさらに好ましい。構成成分(II)が入ることにより無機物質および有機物質との密着性は向上する傾向にあるが、構成成分(II)が20モル%を越える場合には得られるポリマーの熱安定性が低下し、黄着色する傾向にあり好ましくない。

【0015】構成成分(III)の含有量は、共重合体全体の60~40モル%であり、機械的強度および耐熱性の点から55~45モル%が好ましい。構成成分(III)が60モル%を越える場合には得られるフィルムの耐熱性が低下するため好ましくない。40モル%未満の場合には得られるフィルムが脆くなるため好ましくない。

【0016】これらモノマーの重合は、公知の重合法、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法および乳化重合法のいずれもが採用可能である。得られる組成物の透明性、色調の点から特に沈殿重合法が好ましい。

【0017】重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、または、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-ブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾ系開始剤が挙げられる。

【0018】溶液重合法において使用可能な溶媒としては、ベンゼン、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、ブチルアルコ

ール等が挙げられる。特に、沈殿重合に用いる溶媒としては、芳香族系溶媒とアルコールの混合溶媒が好ましい。

【0019】重合温度は、開始剤の分解温度に応じて適宜設定することができるが、一般的には40~150℃の範囲で行うことが好ましい。

【0020】上述のマレイミド・オレフィン共重合体は、無水マレイン酸とオレフィン類との共重合により得られる樹脂をアンモニア、メチルアミン等を用いて、後イミド化することによっても得ることができる。この場合、アミンの添加量を変えることにより構成成分(I)と(II)の比率を変えることができる。

【0021】このような後イミド化反応は、例えば、無水マレイン酸・イソブテン共重合体を溶融状態で、あるいはメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール溶媒、ベンゼン、トルエンなどの芳香族溶媒等に溶解または分散させ、メチルアミンなどの一級アミンと100~350℃の温度で脱水閉環反応させることにより製造することができる。

【0022】ここで、生成する共重合体の数平均分子量(Mn)は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により求めることができる。マレイミド・オレフィン共重合体の分子量は 1×10^3 以上 5×10^6 以下、特に 1×10^4 以上 1×10^5 以下のものが好ましい。分子量が 5×10^5 を越える場合には得られるフィルムの成形性が悪くなり、 1×10^3 未満の場合には得られるフィルムが脆くなる傾向にある。

【0023】本発明の主旨を超えない範囲で、その他のビニル系モノマーを共重合することも可能である。また、構成単位(II)と反応しうる化合物、例えば、ヒドロキシエチルアミン、アミノエタンスルホン酸等で変性することもできる。また、本発明の主旨を超えない範囲で、その他のポリマー、安定剤、紫外線吸収剤、加工助剤、難燃剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

【0024】本発明の耐熱性フィルムは、キャスト成形および押出成形など公知の成形方法で成形することができる。キャスト成形に用いる溶媒類としては、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどの塩素系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジオキサンなどを用いることができる。フィルム厚みは、10~500ミクロン、好ましくは50~200ミクロンであり、フィルム厚が10ミクロン未満の場合には機械的強度が弱く、500ミクロンを越える場合には柔軟性が低下し、例えば、OHPフィルムなどではコピー時のフィルム送りが不良となる。得られたフィルムは、一軸延伸または二軸延伸することもできる。また、得られたフィルムにハードコーティング、反射防止コート等を行うこともできる。得られたフィルムは、耐熱性に優れ、透明性や低屈折率などの光学特性にも優れ、さらに無機・有

機化合物との親和性にも優れることから、OHP用フィルム、LCDバックライト用拡散フィルム、コンデンサーフィルム、フィルム液晶基板、ITOをスパッタリングした透明導電フィルム、アニメーション用セル画フィルムなど多くの用途で使用する事ができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0026】生成ポリマーの分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC、東ソー（株）製 HLC-802A）を用い、ポリスチレン換算により求めた。生成ポリマーの組成は、主として元素分析、¹H-NMR測定により決定した。得られたポリマーのガラス転移温度は、DSC（セイコー電子工業（株）製 DSC200）を用いて、昇温速度10℃/分で測定した。密度は、ASTM D792に従い測定した。鉛筆硬度は、JIS K5401に従い測定した。ロックウェル硬度は、ASTM D785に従い測定した。光線透過率は、色差計（日本電色工業製 モデル101DP）を用いて測定した。複屈折（光弾性定数）は、オプトレオメータ（オーク製作所製 HRS-100）を用いて測定した。密着性テストは、レーザープリンター（キャノンレーザーショット）でフィルムに印刷し、得られた印刷物についてセロハンテープで剥離試験を行い、◎：剥がれなし、○：ほとんど剥がれなし、△：一部剥離、×：全部剥離の四段階で評価した。

【0027】参考例1

マレイミド・オレフィン共重合体の合成
攪拌機、窒素導入管、温度計および脱気管の付いた30 lオートクレープに、N-メチルマレイミド 1.2 kg、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート8 gおよびトルエンとメタノールの混合溶媒（1：1重量比）15 lを仕込み、窒素で数回バージした後、イソブテン8.5 lを仕込み、60℃で6時間反応を行った。得られた粒子を遠心分離後乾燥した。収量は1.7 kgであった。

【0028】得られたポリマーの元素分析結果（C；64.7重量％、H；7.8重量％、N；8.4重量％）より、生成ポリマー中のマレイミド単位およびイソブテン単位は、それぞれ50モル％であった。得られたポリマーは、数平均分子量（Mn）95000であった。

【0029】参考例2

マレイミド・オレフィン共重合体の合成
攪拌機、窒素導入管、温度計および脱気管の付いた3 lオートクレープに、N-メチルマレイミド 120 g、無水マレイン酸11.8 g、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート 0.8 gおよびジオキサン1.5 lを仕込み、窒素で数回バージした後、イソブテン0.85 lを仕込み、60℃で6時間反応を行った。

【0030】得られた溶液をヘキサンに注ぎ、ポリマー

を析出させた。得られたポリマーをろ過乾燥した。収量は150 gであった。得られたポリマーの元素分析結果より、生成ポリマー中のマレイミド単位、無水マレイン酸単位およびイソブテン単位は、それぞれ49.5モル％、0.5モル％および50モル％であった。得られたポリマーは、数平均分子量（Mn）75000であった。

【0031】参考例3

マレイミド・オレフィン共重合体の合成
攪拌機、窒素導入管、温度計および脱気管の付いた3 lオートクレープに、N-ブチルマレイミド 0.12 kg、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート0.8およびトルエン1.5 lを仕込み、窒素で数回バージした後、イソブテン0.85 lを仕込み、60℃で5時間反応を行った。

【0032】得られた溶液をメタノールに注ぎ、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過後乾燥した。収量は0.15 kgであった。得られたポリマーの元素分析結果より、生成ポリマー中のマレイミド単位およびイソブテン単位は、それぞれ50モル％であった。得られたポリマーは、数平均分子量（Mn）86000であった。

【0033】実施例1、2および比較例1、2

参考例1および2で合成した共重合体をクロロホルムに溶解し、キャスト法により厚み100ミクロンのフィルムを作成した。得られたフィルムについて特性評価を行った結果を表1に示す。比較例1として、参考例3で合成した α -ブチルマレイミド・イソブテン共重合体を同様にクロロホルムを用いキャストし、100ミクロンのフィルムを作成し、同様の評価を行った。比較例2として、市販PET製OHPフィルム（ゼロックス社製）を用いて同様の評価を行った。得られた結果を併せて表1に示す。

【0034】耐熱温度（ガラス転移温度）は、実施例1、2が160℃近くであり、最も優れていた。密度も実施例のサンプルは比較的強く、PET製フィルムに対して軽量化が可能である。また、表面硬度も高いことから、比較例のフィルムに比べ、OHPフィルムにした場合の耐傷つき性にも優れる。光線透過率もPET製フィルムより優れている。また、複屈折も小さく、本発明のフィルムは光学特性に優れていることがわかった。本フィルムはトナーとの密着性に優れており、セロハンテープ試験でほとんど剥がれは見られず、少量の無水マレイン酸の共重合により、さらにその傾向は向上した。それに対し、比較例1は、耐熱性が十分でないため印刷時に熱収縮を起こし、良好なフィルムが得られなかった。また、密着性自身も不十分であった。比較例2のフィルムもセロハンテープ試験で剥がれが見られるなど密着性は不十分であった。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ガラス転移温度 (℃)	157	158	80	(70)
密度 (g/cm^3)	1.19	1.19	1.16	1.40
表面硬度 鉛筆硬度 ロックウェル硬度	3H M103	3H M103	B M85	- M88
光線透過率 (%)	92	92	92	88
光弾性定数 $\times 10^{13}$ (cm^2/dyn)	7	7	8	120
密着性試験	○	◎	△	△

【0036】

【発明の効果】実施例より明かなように、本発明のフィルムは、耐熱性に優れ、良好な透明性および小さい複屈折を有し、無機・有機化合物との密着性に優れ、OHPシートその他、LCDバックライト用拡散フィルム、コン

デンサーフィルム、ITOをスパッタリングした透明導電フィルムとして液晶ディスプレイ用の電極、タッチパネルや液晶ディスプレイのペン入力用の電極、電磁波シールド板など多くの用途に用いることができる。